

収差補正 TEM 像における高さ分解能と三次元ナノ構造情報の検出

Depth-Resolution Imaging of Three-Dimensional Nano Structures

Using Aberration-Corrected TEM

山 崎 順

Jun Yamasaki

大阪大学超高压電子顕微鏡センター

要 旨 収差補正 TEM を用いた高さ分解能結像について、位相コントラスト伝達関数の観点と波動場の伝播の観点から解説する。カーボンナノチューブの傾斜角度や立体交差構造、金ナノ粒子を担持したカーボン膜厚の測定などの事例を引用しつつ、高さ分解能観察を活用した三次元ナノ構造情報の検出について説明を行う。また、有限厚さを持つ物質を位相物体として扱うための正焦点位置の取り方について議論し、高さ選択結像についての解説を行う。具体例として、単層カーボンナノチューブの上下格子の高さ選択結像や、アモルファス膜中の埋め込み構造の検出についての説明を行う。

キーワード：収差補正 TEM、高さ分解能、正焦点位置、高さ選択結像、三次元ナノ構造

1. はじめに

多極子レンズを用いた収差補正装置が高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 用に実用化¹⁾ されてから、はや 15 年以上が経過した。収差補正技術開発の主眼は空間分解能の改善であり、200 kV 電顕における約 0.1 nm への点分解能の向上に伴い、物質科学研究への応用が進められている^{2,3)}。一方で収差補正技術は電子回折にも空間分解能の向上をもたらし、平行照射を用いた数 nm 領域からの精密な制限視野回折取得が可能となった⁴⁾。この技術を活用したものとして、回折顕微法により究極の空間分解能を目指す研究^{5,6)} や、電子顕微鏡内の入射電子波動場の精密測定^{7,8)} といった手法論的研究に加え、最近では半導体材料の歪み計測⁹⁾ など各種材料への応用研究も広がりを見せつつある。

ここで用いた「空間分解能」という言葉は、電子顕微鏡の分野では試料面内方向の分解能を指すことが多い。これは電顕像が第一近似として試料構造の投影と見なされるためである。残り一方向の空間分解能、すなわち電子線透過方向 (z 方向) の分解能を得るためには、多方向からの試料投影像に基づくトモグラフィーが一般的である。しかし電顕像は正確には投影像になっていない場合が多い。例えば単にレンズ焦点位置をずらすだけで試料エッジ近傍にはフレネル縞が出現し、試料投影と対応しない像コントラストが現れる。しかしこの特性を逆手に取ると、フレネル縞が消滅する焦点位置から試料の高さを知ることが可能である。同様の考え方を HRTEM 像に適用すると、結晶格子縞のコントラスト変化か

ら試料の高さを精密に知ることが可能と言える。本講座ではこれまであまり注目されてこなかった収差補正 TEM の特性、すなわち位相コントラスト像における高さ分解能の向上とそれに基づく高さ選択結像について解説する。

2. 収差補正 TEM の結像特性

HRTEM 像の点分解能は、位相コントラスト伝達関数 (PCTF) である $\sin\chi(u)$ (χ : 波面収差, u : 空間周波数) が、原点以外で初めてゼロとなる周波数 (第一ゼロ点) が目安となる。理想的な収差補正条件下では、 $\chi(u)$ は defocus 量 Δf と電子線波長 λ だけで形状の決まる関数 $\chi(u) = \pi\Delta f\lambda u^2$ ($\Delta f > 0$ が overfocus) となり、十分に正焦点に近ければ $\sin\chi(u)$ の第一ゼロ点 $u_0 = (\Delta f\lambda)^{-1/2}$ が情報限界を超えることになる。この「情報限界まで振動しない PCTF」が収差補正 TEM の最大の特長であり、点分解能は色収差などで決まる情報限界まで向上する。しかし完全に正焦点では PCTF の値が全周波数でゼロになってしまうため、僅かに焦点をずらして像コントラストをつけるのが現実の使用条件である。例えば近年の 200 kV 電顕の情報限界は 0.1 nm^{-1} 程度であり、2, 3 nm 程度の defocus 条件で撮影することが望ましい。もし 4 nm 以上 defocus すると情報限界手前に第一ゼロ点が現れてしまい、上記の収差補正の意義が失われてしまう。このように 1 nm あるいはそれ以下の精度での繊細な焦点位置調整が求められるが、位相コントラストが消滅する焦点位置を基準にとることで、実際の実験においてもこの作業は可能である。

3. カーボンナノチューブの高さ分解能観察

上述の位相コントラストの defocus 感性性を利用すること

〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 7-1

2014 年 11 月 3 日受付

により、試料の高さ (z 方向位置) の高精度計測が可能となる。図 1 に示すのは、収差補正 TEM を用いた多層カーボンナノチューブ (CNT) のスルーフォーカス撮影であり¹⁰⁾、各像の左上に相対的な defocus 量を記してある。overfocus 方向への変化 (焦点位置が下方へ移動) に伴って壁面格子縞の消える位置 (白矢印) が左方向へ移動しており、これは CNT が右上がりに傾斜していることを意味する。計 6 nm の焦点位置変化によって矢印部分が約 17 nm 移動しており、CNT の水平からの傾斜角は約 20 度程度と見積もられる。また図 2

に示すのは単層 CNT の観察結果であり、 $\Delta f = 3$ nm や 13 nm の像では、直径約 2 nm の 2 本の CNT (図中 A, B) が X 印部分で接触して結合しているように見える。その他の像を見ると、 $\Delta f = 6$ nm では B の CNT のコントラストがほぼ消失しており、逆に $\Delta f = 10$ nm では A が見えにくくなっている。このことは A が B よりも 4 nm 下方に位置することを意味する。この高さ情報に基づき、図 2 (b) の模式図に示すように 2 本の CNT は実は接触していないことが、「上から」の観察によって判明するのである。

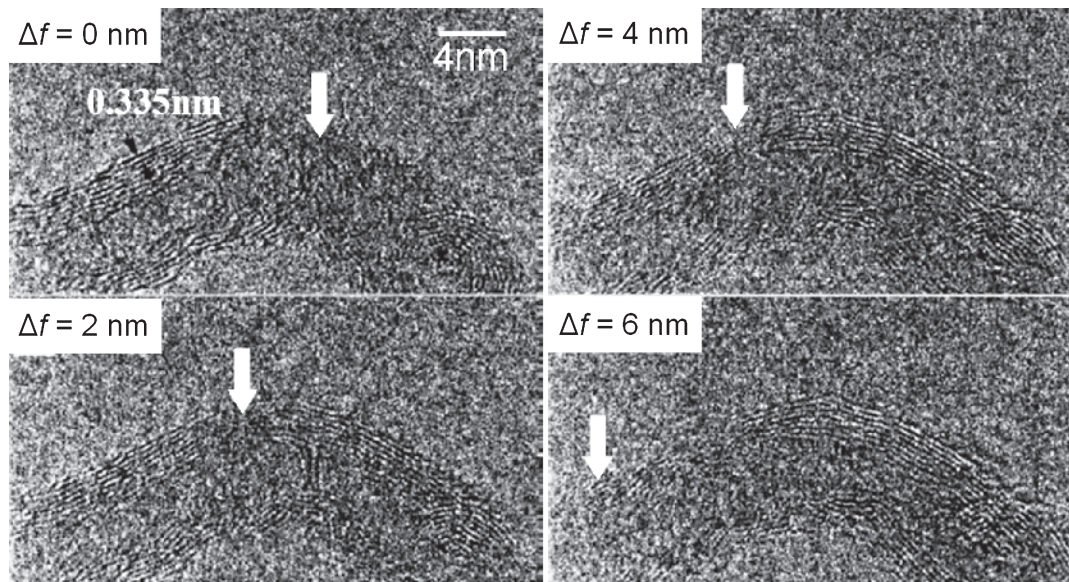


図 1 多層 CNT の収差補正 TEM スルーフォーカス像¹⁰⁾。© IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.

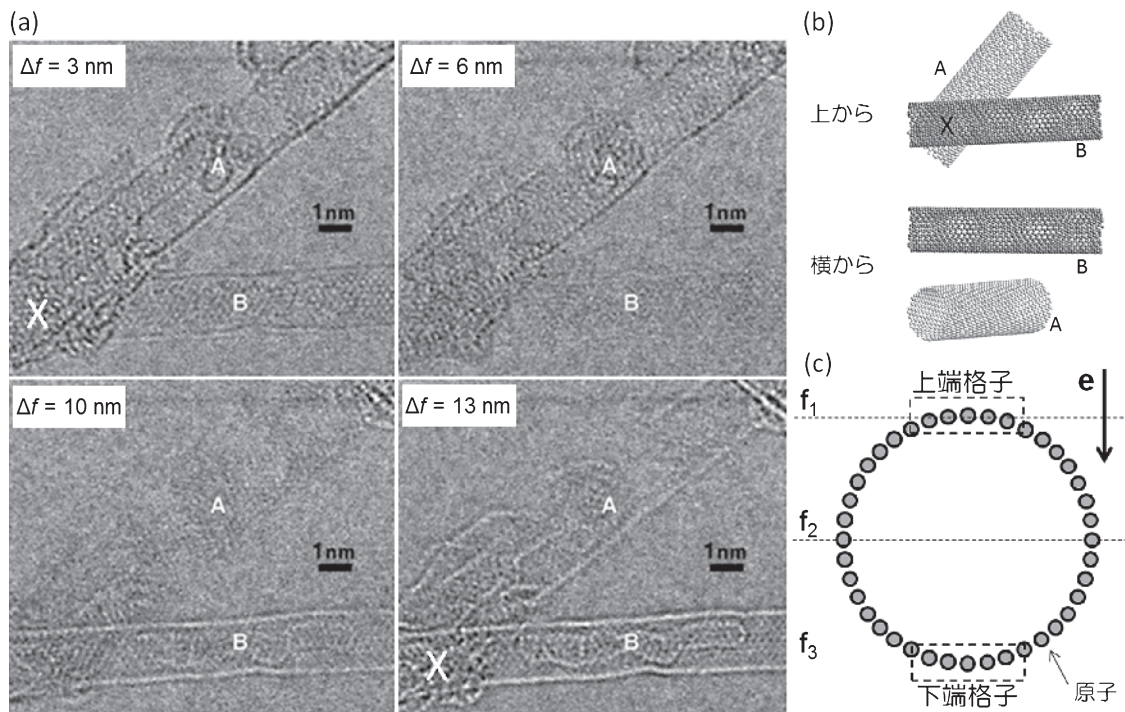


図 2 (a) 単層 CNT のスルーフォーカス像。 (b) 構造モデル。 (c) CNT 断面の模式図。 (a, b は平原佳織博士ご提供)

一般に薄膜試料の HRTEM 像の正焦点位置は、膜の出射面を基準に取る慣例となっている。それでは CNT のような円環状断面を持つ物質の場合、どこを正焦点位置と考えるべきであろうか。そのような断面構造を模式的に図 2 (c) に示す。収差補正 TEM 像の焦点を f_3 面に合わせた場合、円環下端部分の位相コントラストはゼロになる。一方、それ以外の部分は f_3 面からの距離に応じた overfocus 条件で結像されるため、相応の像コントラストを示すはずである。逆に f_1 面に焦点を合わせた場合、上端部分以外はそれぞれの underfocus 値に応じた像コントラストを示すはずである。したがって、位相コントラストが消える位置を正焦点位置と考えるならば、先述の問いに対する答えは「円環の部分ごとに異なる正焦点位置を持ち、CNT 全体として固有の正焦点位置は存在しない」となる。

このことは実験的にも確認されている。直径 3 nm の単層 CNT を収差補正 TEM 観察した結果を図 3 に示す¹¹⁾。(a) は (b) から 3 nm だけ overfocus した像であり、(a) では CNT の上端格子が、(b) では下端格子のみが 3 nm の defocus 条件で結像されている。横のシミュレーションと比較すると、カイラリティーを反映したグラファイト六員環の並びの傾斜がよく一致している。電子線が CNT を透過するにあたって、厳密には上端格子と下端格子による二重散乱も存在しているが、各格子からの散乱強度が非常に弱いためその影響は十分無視できる。このような kinematical 近似のもとでは、図 2(c) の f_2 面に焦点を合わせた場合、上端格子の overfocus 像と下端格子の underfocus 像が重複した像が現れることになる。この場合、円環の左右端の格子は正焦点となるため CNT の輪郭は最も見えにくくなる。図 2 (a) の $\Delta f = 6$ nm における

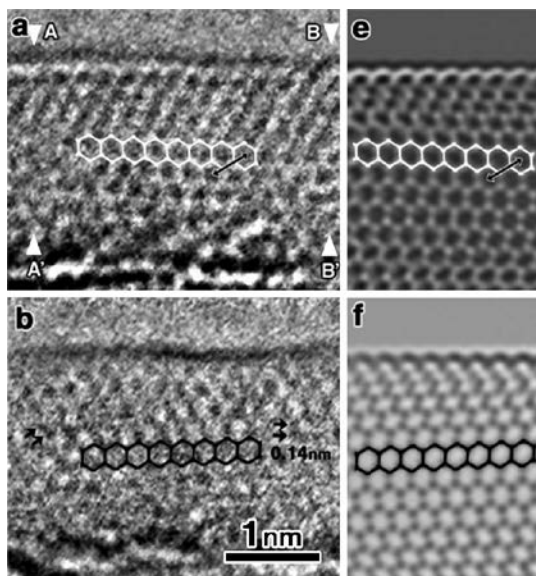


図 3 単層 CNT の収差補正 TEM 像 (左) とシミュレーション (右)。上段は出射側の格子に、下段は入射側に焦点を合わせた場合。Reprinted with permission from the reference No. 11. Copyright 2006 American Chemical Society.

B と $\Delta f = 10$ nm の A がこの状態であり、上下端の格子像が非常に弱いコントラストで現れている。

収差補正 TEM においては、正焦点で $\sin\chi(u)$ に基づく PCTF がゼロである一方で、 $\cos\chi(u)$ に基づく振幅コントラスト伝達関数は全周波数で 1 となる¹²⁾ (現実には色収差等による減衰が生じる)。言い換えると、像強度は焦点位置波動場の振幅情報のみを反映し位相情報は全く反映しない、という量子力学的にも当然の表現となる。したがって 1 nm だけ overfocus した像は、波動場が 1 nm フレネル伝播した後の振幅情報を結像していることを意味する。一般に波動場の位相変調はフレネル伝播を経て振幅変調に移り変わるため¹²⁾、弱位相物体の数 nm の defocus 像は原子位置とほぼ対応した像コントラストを示すことになる。一方で収差補正されていない場合、defocus 以外のレンズ収差による余分の位相変調によってフレネル伝播との対応関係が崩れ、多くの場合において原子位置と対応しない像コントラストが出現することになる。

図 3 の単層 CNT の像の defocus 依存性を、波動場の伝播という観点から説明し直すと以下ようになる。円環上端部分の格子は弱位相物体であり、その直下における透過散乱波動場は位相のみが格子周期で変調している。したがって f_1 面に焦点を合わせた場合、この格子のコントラストは現れない。しかしこの波動場が下方にフレネル伝播する過程で振幅変調が現れ、 f_3 面に焦点を合わせた場合にはその振幅変調が結像される。この際に下端格子は位相変調だけを与えるので、像コントラストには寄与しない。一方で f_1 面に焦点を合わせた場合、上端格子の像コントラストが発生しない代わりに下端格子の像コントラストが生じる。これは、下端格子での散乱で生じた位相変調を持つ f_3 面波動場が、仮想的に真空中を f_1 面まで遡上 (逆方向フレネル伝播) した結果生じる振幅変調に起因する。もちろんこの遡上波動場は現実には f_1 面に生じている波動場とは異なるが、結像レンズにとっては波動場こそが物理的実体であり、したがって defocus した像のコントラストは出射面からの仮想遡上波動場と対応するのである。同様に考えていくと、 f_1 面と f_3 面の間での振幅変調は、上下の各格子で生じた散乱波動場をその位置まで (正または逆方向) フレネル伝播させ、足し合わせた結果の振幅変調となる (kinematical 近似)。このように、例え上下の個々の格子が理想的な位相格子であったとしても、仮想波動場の振幅変調がゼロとなる高さが存在しないため、CNT は位相物体とは呼べない。単層 CNT の (エッジを除いた) 中央部は上下に距離の離れた 2 枚の位相格子から構成される物体として考えるべきであり、この z 方向への有限サイズに起因する幾何学効果によって、どの高さを焦点位置に取ったとしても必ず振幅変調が発生しているのである。

4. アモルファス膜とナノ結晶粒子の高さ分解能観察

それでは、1 枚または 2 枚の位相格子に置き換えて扱えないほどの、有限膜厚を持つ試料の場合はどうであろうか。動

力学回折効果が強くないという点において、これの最もシンプルな例は一様アモルファス膜であろう。膜全体を微小膜厚 Δz の多数のスライスに分割し、どのスライスも十分な原子密度で様々な空間周波数をくまなく持つモデルを考える。Kinematical 近似として、入射電子はどれか一枚のスライスでのみ散乱を受けるとする。各スライスの像コントラストを与える PCTF は、出射面からの距離 z (= defocus 量) に依存しておりこれを $\sin\chi(u, z)$ と書くことにする。これを膜厚 t にわたって積分することで、膜全体の像コントラストを与える PCTF は

$$\sin[\chi(u, -t/2)] \cdot \frac{\sin[\pi\lambda u^2(t/2)]}{\pi\lambda u^2(t/2)} \quad (1)$$

と計算される¹³⁾。前側の関数は膜中央のスライスに対する PCTF そのものであり、有限厚さによる幾何学効果が後ろ側の減衰関数である。この結果が意味するところは、有限厚アモルファス膜のグラニューラーコントラストの特徴は、膜中央の高さに 1 枚のスライス (位相格子) がある場合と近似的に等しい、ということである。一般に正焦点位置は薄膜の出射面に取る慣例となっているが、先述の CNT の例と同じく出射面の波動場は幾何学効果によって振幅変調を含んでおり、そのためアモルファス膜を位相物体と見なすことができない。しかし式 (1) の結果は、膜中央の高さを正焦点位置に取り直すことにより、従来のように位相物体を PCTF を通して結像する形での記述が可能であることを示している。

このことは膜厚 100 nm のカーボン膜の diffractogram 計測から検証されており¹³⁾、像シミュレーションでも確認することができる。図 4 に示すのは、金属ガラス $Zi_{66.7}Ni_{33.3}$ の構造モデル¹⁴⁾ を用いた、取差補正 TEM 像のマルチスライス計算である。膜厚は 10 nm であり、慣例にしたがって出射面を基準にした defocus 値を表示している。図中で最もグラニューラーコントラストの弱い像は、膜中央に焦点を合わせたもの (5 nm の underfocus) である。僅かに残存するコントラストは、動力学回折効果の影響に加え、各スライス中の原子密度が無限大で無いことに起因すると考えられる。同様の例として図 2 の単層 CNT は動力学回折効果がほぼ無いにもかかわらず、上下の格子の原子分布が疎であるため、それらのコントラストが打ち消し合うことなく重畳して結像されている。同様のシミュレーション結果は C, Ge, W のアモルファス膜でも確認されており、膜中央からの僅かなズレ (膜厚 10 nm の場合 0.2 nm 程度) が動力学回折効果によって引き起こされることが示唆されている¹⁵⁾。

興味深いことに、動力学回折が顕著と考えられる結晶膜においても、近似的に膜中央が実効的な正焦点となることがシミュレーションで示されている¹⁵⁾。図 4 (b) に示した Si 結晶の結果においても、このことが確認できる。これらのことを考慮すると、アモルファス膜とその上に担持されたナノ結晶粒子は、それぞれ固有の焦点位置を持つ 2 枚の位相格子の組み合わせ構造として、近似的に取り扱う事が可能となる。

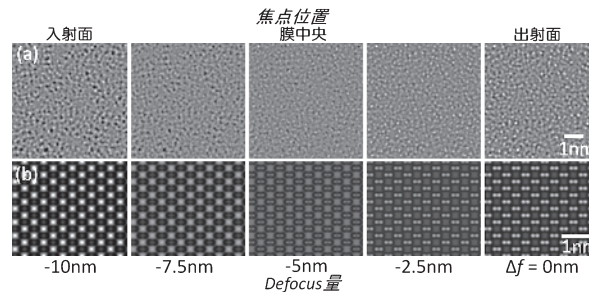


図 4 膜厚 10 nm の (a) アモルファス $Zi_{66.7}Ni_{33.3}$ と (b) Si 結晶の取差補正 TEM 像シミュレーション。Defocus spread 3 nm, mechanical vibration 幅 0.05 nm で計算。

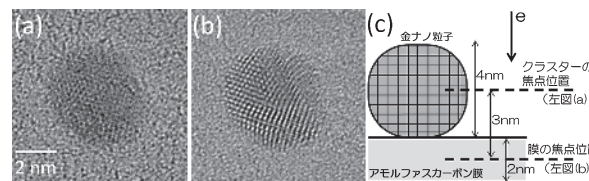


図 5 (a) 金ナノ粒子および (b) 担持カーボン膜に焦点を合わせた取差補正 TEM 像。 (c) 構造模式図。

図 5 に示すのは、金ナノ粒子を担持したカーボン膜の取差補正 TEM 像である¹⁶⁾。(a), (b) はそれぞれ金の格子縞コントラストとグラニューラーコントラストが最小となるように focus 調整した像であり、focus 値の差は 3 nm であった。ここでナノ粒子が球形だと仮定して直径 4 nm と見積もると、この試料の高さ方向の形状は図 5 (c) に示したように推測される。一般にアモルファス膜厚を 1 nm の精度で計測することは難しいが、ここでは 2 nm 程度と見積もることに成功している。図 1, 2, 5 に三つの例として示したように、位相コントラストが消えるフォーカス位置から対象部分の高さを読み取り、試料全体の 3 次元形態に関する情報を引き出すことが可能である。

5. 高さ選択結像

ここまでは主に「高さ情報の検出」という観点で述べてきたが、図 3 のデータは片方の格子に焦点を合わせてコントラストを消すことにより、もう一方の格子のみを選択的に結像しており、「高さ選択結像」という切り口で捉えることもできる。例えば図 5 (b) においては、アモルファス膜のバックグラウンドに邪魔されず金粒子を観察できており、粒子と膜の焦点位置がずれていることによる選択的結像の結果である。第 2 節に述べた理由から図 5 (c) のように焦点位置の差が 3 nm 以下に留まる場合には、膜ののっているにもかかわらず微粒子の結晶構造や表面原子配列を精密に取差補正 TEM 観察可能である¹⁶⁾。

次にもう一段階複雑な構造として、アモルファス膜中に結晶性クラスターが埋め込まれた試料を考える。このような構造の例としてはアモルファスの中距離範囲秩序 (MRO) 構造が挙げられる。ここでは膜厚 10 nm の ZrNi ガラス (図 4) に

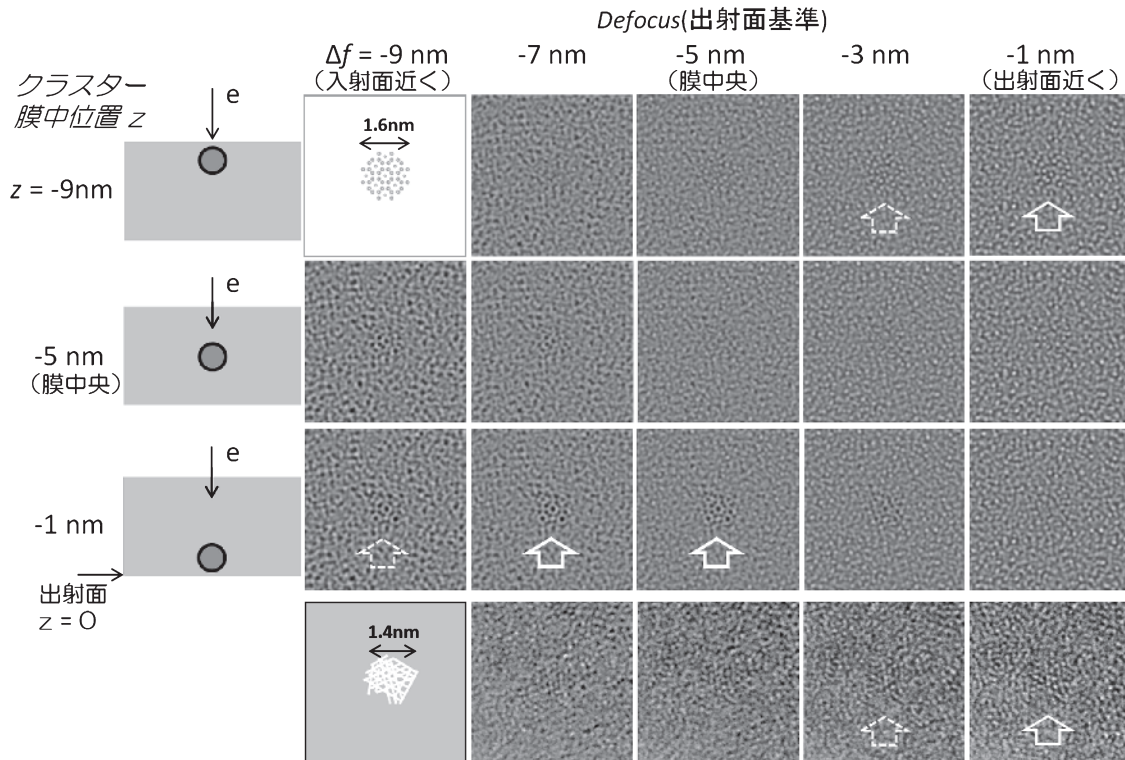


図6 結晶性クラスタを内包する膜厚 10 nm のアモルファス $\text{Zr}_{66.7}\text{Ni}_{33.3}$ の像シミュレーション。最下段は対応する実験像。

MROのモデル構造として直径 1.6 nm の正方晶 Zr_2Ni ナノ結晶 (図6の挿図) を埋め込んだ構造を用いて、高さ選択結像の効果を示す。図6は、焦点位置と膜中クラスタ位置による収差補正 TEM 像の変化をシミュレートしたものである¹⁶⁾。膜中央の高さに位置するクラスタは、どの focus 条件でも検出が困難である。一方クラスタが膜の上面または下面近くにあり、膜焦点位置との間に 4 nm 程度の距離がある場合には、クラスタの格子縞コントラストが背景から浮び上がって観察される。これは、アモルファス膜に焦点を合わせてグラニューラーコントラストを抑え、焦点から外れたクラスタの高さ選択結像がなされた結果である。以上は kinematical 近似に基づいた直観的解釈であるが、実際にはクラスタでの散乱波動場は膜中を伝わる間の多重散乱により乱される。これによる top-bottom 効果として、膜下部にあるク

ラスタのほうを図中において確認されやすくなっているものと考えられる。図6最下段は実験像であり、膜上部のクラスタのシミュレーションとよく似た結果が得られている。右端の像に見られるクラスタの格子像をトレースしたものを左端に示している。

図6よりも膜厚が小さい場合やクラスタが大きい場合には、より明瞭に MRO が観測されるはずである。図7に示すのは、より MRO 構造が発達しやすい傾向にある Pd-Ni-P ガラスの観察結果である¹⁷⁾。収差補正なしの HRTEM 像では MRO の観察は困難であるが (図7(a)), 収差補正 TEM 像では明瞭に背景から浮び上がった格子縞が確認される (図7(b))。図6の結果が示すように、アモルファス中の全ての MRO を高さ選択結像で観察できる訳ではない。しかし一部ではあっても直接観察できるものがあることの意義は大きく、格子面間隔や交差角、歪みなどの重要な原子スケール情報を得ることが可能となる。

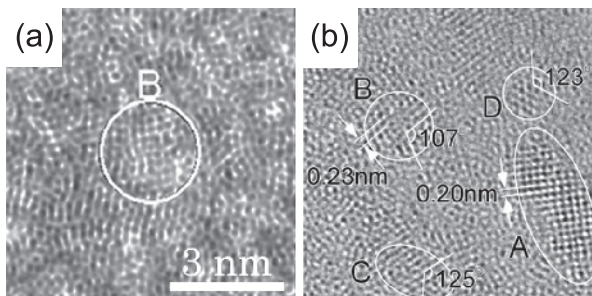


図7 Pd-Ni-P ガラスの (a) HRTEM 像と (b) 収差補正 TEM 像¹⁷⁾。Copyright 2006 by The American Physical Society.

6. まとめ

本稿では、収差補正 TEM を活用した高さ分解能像に基づく三次元ナノ構造情報の検出と、高さ選択結像によるナノ構造の観察という、2種類の技法について解説した。手法成立の必要条件は、①収差補正 TEM の使用、②弱位相物体近似 (WPOA) が成立する薄い試料、③実効的に2枚程度の位相格子に置き換え可能なシンプルな試料構造、である。本稿で解説した手法の最大のメリットは、複雑な画像処理や数値計算を行うことなく focus 調整のみによって、容易かつ直観的

に三次元構造が検出できること、また高さ選択的結像が可能となる点である。電子線トモグラフィーのように3次元形状は得られないものの、ナノ構造の高さ情報が1 nm程度の高さ分解能で極めて容易に得られるのは大きな利点であり、ナノ微粒子分散系などへの応用が期待される手法である。

謝 辞

田中信夫教授、平田秋彦博士、弘津禎彦教授には、本稿執筆に際してのディスカッションをして頂きました。また平原佳織博士には図面使用を快諾していただき感謝致します。

文 献

- 1) Haider, M., Rose, H., Uhlemann, S., Kabius, B. and Urban, K.: *J. Electron Microsc.*, **47**, 395–405 (1998)
- 2) Inamoto, S., Yamasaki, J., Okunishi, E., Kakushima, K., Iwai, H. and Tanaka, N.: *J. Appl. Phys.*, **107**, 124510 (2010)
- 3) Yamasaki, J., Inamoto, S., Nomura, Y., Tamaki, H. and Tanaka, N.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 494002 (2012)
- 4) Yamasaki, J., Sawada, H. and Tanaka, N.: *J. Electron Microsc.*, **54**, 123–126 (2005)
- 5) Morishita, S., Yamasaki, J., Nakamura, K., Kato, T. and Tanaka, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 183103 (2008)
- 6) Morishita, S., Yamasaki, J., Kato, T. and Tanaka, N.: *AMTC Lett.*, **2**, 116–117 (2010)
- 7) Morishita, S., Yamasaki, J. and Tanaka, N.: *J. Electron Microsc.*, **60**, 101–108 (2011)
- 8) Morishita, S., Yamasaki, J. and Tanaka, N.: *Ultramicroscopy*, **129**, 10–17 (2013)
- 9) Uesugi, F.: *Ultramicroscopy*, **135**, 80–83 (2013)
- 10) Tanaka, N., Yamasaki, J., Kawai, T. and Pan, H.Y.: *Nanotechnology*, **15**, 1779–1784 (2004)
- 11) Hirahara, K., Saitoh, K., Yamasaki, J. and Tanaka, N.: *Nano Lett.*, **6**, 1778–1783 (2006)
- 12) 田中信夫：電子線ナノイメージング，内田老鶴舗，東京，65–68，80–82 (2009)
- 13) Bonhomme, P. and Beorchia, A.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **16**, 705–713 (1983)
- 14) Hirata, A., Morino, T., Hirotsu, Y., Itoh, K. and Fukunaga, T.: *Mat. Trans.*, **48**, 1299–1303 (2007)
- 15) Yu, R., Lentzen, M. and Zhu, J.: *Ultramicroscopy*, **112**, 15–21 (2012)
- 16) Yamasaki, J., Mori, M., Hirata, A., Hirotsu, Y. and Tanaka, N.: *Ultramicroscopy*, (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.11.005i>
- 17) Hirotsu, Y., Nieh, T.G., Hirata, A., Ohkubo, T. and Tanaka, N.: *Phys. Rev. B*, **73**, 012205 (2006)